

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Lempung

Fraksi anorganik tanah terdiri dari fragmen-fragmen batuan dan mineral dalam berbagai ukuran dan komposisi. Berdasarkan ukurannya dikenal 3 fraksi utama, yaitu :

1. fraksi kasar (2-0,050 mm) yang disebut pasir,
2. fraksi halus (0,050-0,002 mm) yang disebut debu, dan
3. fraksi sangat halus (<0,002 mm) yang dinamakan lempung.

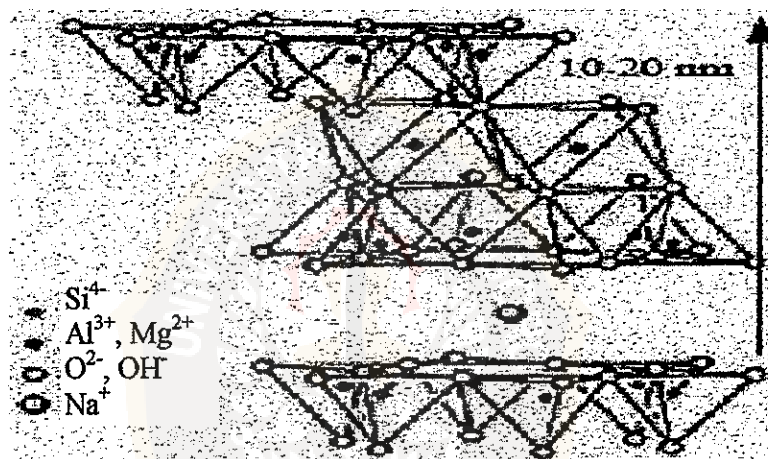
Mineral lempung silikat dicirikan oleh struktur berlapis. Struktur lempung terbentuk dari lapisan yang bertumpuk dari lembar-lembar tetrahedral silika dan oktahedral Al atau Mg. Lembar-lembar tersebut dikembangkan melalui jalinan tiga oksigen dalam tiap tetrahedron dengan unit-unit tetrahedral silika terdekat. Tetrahedral silika disusun dalam cincin heksagonal dan lembarnya dapat meluas tanpa batas dalam arah dua dimensi sehingga bentuknya mirip lempeng (*plate*) (Tan, K.H., 1991).

2.2 Monmorilonit

Salah satu jenis lempung yang banyak diteliti adalah monmorilonit. Nama monmorilonit ini berasal dari jenis lempung plastis yang ditemukan di Monmorilont, Prancis tahun 1947 (Asril, 1995). Rumusnya sering dinyatakan

sebagai $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Monmorilonit ini dimasukkan ke dalam kelompok *smektit* subkelompok dioktahedral (*heptaphyllitic*) (Tan, K.H., 1991).

Ciri-ciri monmorilonit antara lain mempunyai kilap seperti lilin, umumnya lunak, plastis, kenampakan pucat dan berwarna putih, hijau muda, kelabu, atau merah muda dalam keadaan segar. Apabila lapuk makin lama berubah menjadi kuning, merah, coklat, atau hitam. Apabila diraba terasa licin seperti sabun dan jika dimasukkan ke dalam air dapat menyerap air tersebut. Apabila hujan, bentonit berubah seperti bubur dan jika kekeringan akan menimbulkan rekahan-rekahan yang nyata (Asril, 1995).



Gambar 2.1 Struktur Monmorilonit (Figueras, 1988)

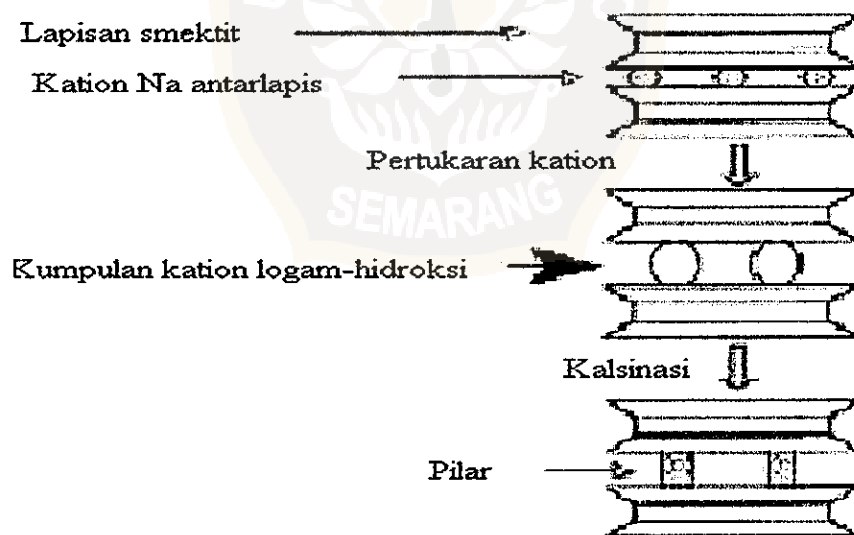
2.3 Lempung Terpillar

Peningkatan adsorpsi lempung dapat dilakukan dengan memodifikasi lempung misalnya menggunakan metode pemiliran. Lempung terpillar (*Pillared Interlayer Clay/PILCs*) merupakan material berpori yang mempunyai luas permukaan tinggi dan merupakan material dua dimensi. Material ini telah banyak

digunakan untuk berbagai macam aplikasi antara lain sebagai adsorben dan sebagai katalis (Gillot, 1987).

Secara umum lempung terpillar mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi dan volume pori yang lebih besar daripada material induknya dengan distribusi ukuran pori berada pada daerah mikroporous. Sifat fisik dari spesies pilar lempung induk dan kondisi preparasi mempunyai pengaruh penting terhadap stabilitas termal, tekstur, sifat asam, dan luas permukaan dari lempung terpillar yang diperoleh (Orthman, 2000).

Lempung memiliki kation penyeimbang yang terdapat pada daerah antarlapis. Kation tersebut terikat secara elektrostatik, sehingga dapat dilakukan pertukaran kation untuk membentuk lempung terpillar. Pertukaran kation ini dilakukan dengan mengganti kation penyeimbang dengan kation alkilamonium yang meruah atau kumpulan kation logam polihidroksi kemudian dikalsinasi untuk membentuk pilar oksida yang stabil.



Gambar 2.2 Proses Pilarisasi Lempung (Vasant, 1995)

2.4 Minyak Kelapa Sawit

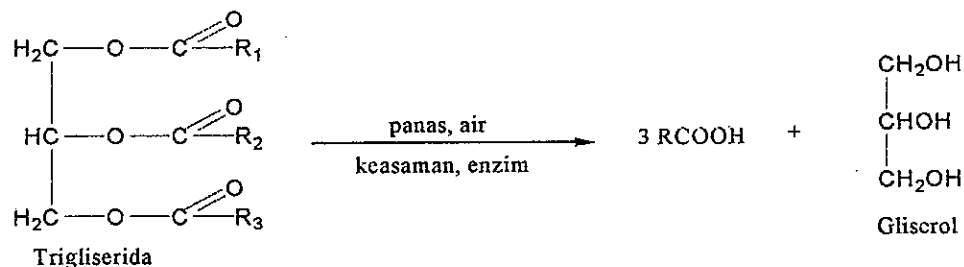
Minyak kelapa sawit yang keluar dari tempat pemerasan atau pengepresan masih berupa minyak sawit kasar karena masih mengandung kotoran berupa partikel-partikel dari tempurung dan serabut serta 40-45 % air. Agar diperoleh minyak sawit yang bermutu baik, minyak sawit kasar tersebut mengalami pengolahan lebih lanjut. Minyak sawit kasar dialirkan ke dalam tangki minyak kasar dan setelah melalui pemurnian yang bertahap maka akan dihasilkan minyak sawit mentah (*Crude Palm Oil, CPO*) (Iman, 2000).

Minyak kelapa sawit mentah perlu mendapatkan pengolahan terlebih dahulu sebelum digunakan untuk memenuhi kebutuhan. Pengolahan tersebut bertujuan agar minyak kelapa sawit mentah tersebut memenuhi standar mutu yang telah ditetapkan, yaitu standar mutu internasional. Faktor-faktor yang mempengaruhi mutu minyak kelapa sawit sebagai berikut.

a. Asam lemak bebas

Asam lemak bebas dalam konsentrasi tinggi yang terikut dalam minyak kelapa sawit sangat merugikan. Tingginya asam lemak bebas ini mengakibatkan rendemen minyak turun. Kenaikan kadar asam lemak bebas ditentukan mulai dari dipanen sampai diolah pabrik. Kenaikan asam lemak bebas disebabkan oleh adanya reaksi hidrolisis pada minyak menghasilkan gliserol dan asam lemak bebas. Reaksi ini dipercepat dengan adanya faktor-faktor panas, air, keasaman, dan katalis (enzim). Semakin lama reaksi ini berlangsung semakin banyak kadar asam lemak

bebas yang dihasilkan. Reaksi hidrolisis lemak digambarkan sebagai berikut.



b. Kadar zat menguap dan kotoran.

Meskipun kadar asam lemak bebas dalam minyak sawit kecil, tetapi hal itu belum menjamin mutu minyak kelapa sawit. Daya tahan minyak kelapa sawit harus dijaga dengan mengurangi kotoran dan zat menguap yang terkandung di dalamnya. Minyak kelapa sawit sudah dianggap mempunyai daya tahan yang mantap bila mengandung kadar zat menguap 0,3% dan kadar kotoran sebesar 0,0005%.

c. Kadar logam.

Beberapa jenis logam yang dapat terikut dalam minyak kelapa sawit antara lain besi, tembaga, dan kuningan. Mutu dan kualitas minyak akan turun jika minyak mengandung logam-logam tersebut, sebab dalam kondisi tertentu logam-logam itu dapat menjadi katalisator yang menstimulir reaksi oksidasi minyak kelapa sawit. Semakin banyak kandungan logamnya maka semakin banyak asam lemak bebas dalam minyak. Reaksi ini dapat dimonitor dengan melihat perubahan warna minyak kelapa sawit yang semakin gelap dan akhirnya menyebabkan ketengikan. Standar mutu internasional menetapkan bahwa dalam minyak

kelapa sawit kadar logam besi maksimal 10 ppm dan logam tembaga maksimal 5 ppm.

d. Angka oksidasi.

Proses oksidasi yang distimulir oleh logam jika berlangsung dengan intensif akan mengakibatkan ketengikan dan perubahan warna menjadi semakin gelap. Keadaan ini menurunkan kualitas minyak kelapa sawit. Tingkat oksidasi pada minyak dapat dinyatakan dengan angka oksidasi. Dengan mengetahui angka ini dapat diperkirakan sampai sejauh mana proses oksidasi berlangsung sehingga dapat pula dinilai kemampuan minyak kelapa sawit untuk menghasilkan barang jadi yang memiliki daya tahan dan daya simpan yang lama. Angka oksidasi dihitung berdasarkan angka peroksida. Standar umum yang dipakai adalah 10 meq. Di atas angka tersebut mutu barang jadi yang dihasilkan dapat dipastikan kurang baik.

e. Pemucatan.

Minyak kelapa sawit mentah mempunyai warna oranye kemerahan sehingga jika digunakan sebagai bahan baku untuk pangan perlu dilakukan pemucatan. Pemucatan ini dilakukan untuk mendapatkan warna minyak kelapa sawit yang lebih memikat dan sesuai dengan kebutuhan konsumen. Standar mutu kandungan lemak dapat dilihat pada Tabel 2.4.1.

Tabel 2.4.1 Standar Mutu Kandungan Lemak (Ketaren, 1986).

Kandungan	Standar Mutu	Umumnya
Asam lemak bebas (%)	1-2	3-5
Kotoran (%)	0,002	0,01
Besi (p.p.m)	10	10
Tembaga (p.p.m)	0,5	0,5
Bilangan Iod	$53 \pm 1,5$	45-56
Karoten (p.p.m)	500	500-700
Tokoferol (p.p.m)	800	400-600
Kadar Air (%)	0,1	0,1

2.5 Pemucatan (*Bleaching*)

Pemucatan adalah suatu tahap proses pemurnian untuk menghilangkan zat-zat warna yang tidak dikehendaki dalam minyak. Pemucatan ini dilakukan dengan mencampur minyak dengan sejumlah adsorben seperti tanah serap (*fuller earth*), lempung aktif (*activated clay*), arang aktif, atau dapat juga menggunakan bahan kimia. Pemucatan dengan menggunakan bahan kimia yang bersifat mengoksidasi atau hidrogenasi (penambahan H_2 untuk memutus ikatan rangkap pada β -karoten) dapat mengurangi warna lemak dan minyak, tetapi dapat menyebabkan perubahan struktur pada minyak atau lemak itu sendiri (Ketaren, S., 1986).

Pada proses pemucatan, zat warna dalam minyak akan diserap oleh permukaan adsorben. Adsorben ini juga menyerap suspensi koloid (*gum* dan

resin) serta hasil degradasi minyak, misalnya peroksida. Tanah pemucat (*bleaching clay*) lebih efektif memisahkan warna hijau (klorofil) daripada warna merah (karoten dan xantofil). Pigmen karotenoid akan rusak oleh panas pada pemucatan, tetapi panas tersebut dapat menginduksi pembentukan warna merah dengan cara oksidasi tokoferol menjadi khroman 5,6- kuinon (Ketaren, S., 1986).

Adsorben yang biasa digunakan untuk memucatkan minyak terdiri dari *bleaching clay* dan arang aktif.

a. *Bleaching clay (bleaching earth)*

Bahan pemucat ini merupakan sejenis tanah liat dengan komposisi utama terdiri dari SiO_2 , Al_2O_3 , air terikat, ion kalsium, magnesium oksida, dan besi oksida. Daya pemucat *bleaching clay* disebabkan adanya ion Al^{3+} pada permukaannya yang dapat mengadsorpsi partikel zat warna. Daya pemucat tersebut tergantung dari perbandingan komponen SiO_2 dan Al_2O_3 dalam *bleaching clay* (Ketaren, S., 1986).

b. Arang aktif (*Activated Carbon*)

Aktivasi karbon pada arang bertujuan untuk memperbesar luas permukaan arang dengan membuka pori-pori yang tertutup, sehingga memperbesar kapasitas adsorpsi terhadap zat warna. Pori-pori dalam arang biasanya diisi oleh tar, hidrokarbon, dan zat-zat organik lainnya yang terdiri dari *fixed carbon*, abu, air, persenyawaan yang mengandung nitrogen, dan sulfur. Bahan kimia yang dapat digunakan sebagai pengaktif adalah HNO_3 , H_3PO_4 , sianida, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, NaOH ,

Na_2SO_4 , SO_2 , ZnCl_2 , Na_2CO_3 , dan uap air pada suhu tinggi (Ketaren, S., 1986).

2.6 Adsorpsi

Adsorpsi adalah peristiwa menempelnya atom atau molekul suatu zat pada permukaan zat lain karena adanya ketidakseimbangan gaya dalam permukaan. Adsorpsi pada permukaan zat padat terjadi karena adanya gaya tarik menarik atom atau molekul pada permukaan zat padat tersebut. Adanya adsorpsi molekul pada antarmuka adsorben, menyebabkan terjadinya pengurangan tegangan permukaan dan adsorpsi akan berlangsung terus sampai energi bebas permukaan menjadi minimum. Atom atau molekul yang teradsorpsi dianggap membentuk fasa dua dimensi dan terkonsentrasi pada permukaan (Rabo, 1976).

Adsorpsi oleh zat padat dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisik disebabkan oleh gaya *Van der Waals*. Adsorpsi ini bersifat reversibel, antara molekul adsorben dan adsorbat tidak terjadi reaksi, berlangsung pada suhu rendah, dan tidak memerlukan energi aktivasi. Adsorpsi kimia mencakup pembentukan ikatan dan bersifat lebih spesifik karena tergantung jenis adsorben dan adsorbatnya, bersifat tidak reversibel, antara molekul adsorben dan adsorbat dapat terjadi reaksi, berlangsung pada temperatur tinggi, dan tergantung pada energi aktivasi (Rabo, 1976).

Adsorpsi fisik merupakan interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat melibatkan gaya-gaya antarmolekul, yaitu ikatan hidrogen maupun ikatan *Van der Waals*. Molekul teradsorpsi dengan ikatan lemah pada permukaan

adsorben, sehingga adsorpsi fisik bersifat dapat balik (reversibel) pada temperatur yang sama. Banyaknya zat yang teradsorpsi dapat membentuk beberapa lapisan monomolekuler dan kondisi kesetimbangan akan tercapai setelah adsorben bersentuhan dengan adsorbat, hal ini karena adsorpsi fisik tidak melibatkan energi aktivasi (Oscik, 1982).

Adsorpsi kimia merupakan interaksi antara adsorben dengan adsorbat yang melibatkan proses kimia yakni terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan sehingga sifat yang dimiliki oleh adsorben dan adsorbat akan hilang (Adamson, 1990).

Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi, sebagai berikut.

a. Adsorben.

Tiap jenis adsorben mempunyai karakteristik tersendiri. Adsorben yang baik untuk mengadsorpsi zat yang satu belum tentu baik untuk mengadsorpsi zat yang lain.

b. Adsorbat

Adsorbat dapat berupa zat elektrolit maupun zat nonelektrolit. Zat elektrolit memiliki kemampuan adsorpsi yang besar, karena mudah mengion sehingga antara molekul adsorbat dan molekul adsorben saling tarik-menarik, sedangkan zat nonelektrolit adsorpsinya kecil karena tidak mengalami ionisasi.

c. Luas permukaan

Semakin luas permukaan adsorben, maka semakin besar adsorpsinya karena kemungkinan adsorbat untuk diadsorpsi juga semakin besar.

Komponen pelarut mempunyai pengaruh yang menentukan terhadap kelangsungan adsorpsi. Jika adsorpsi pelarut kuat maka akan menjadi halangan adsorben untuk menyerap adsorbat. Demikian juga interaksi yang kuat antara adsorbat dengan pelarut akan mengurangi kemampuan interaksi antara adsorben dengan adsorbat. Adsorben polar cenderung untuk mengadsorpsi kuat adsorbat polar dan lebih lemah terhadap adsorbat nonpolar atau sebaliknya (Adamson, 1990).

2.7 Pertukaran Kation

Koloid lempung bermuatan negatif sehingga dapat menarik kation-kation. Kation-kation tersebut terikat secara elektrostatis pada permukaan lempung. Kebanyakan dari kation-kation ini bebas menyebar di dalam fase larutan secara difusi. Kerapatan populasi ion paling tinggi terjadi pada permukaan lempung atau didekatnya, kation-kation ini disebut kation terjerap. Deret ion berdasarkan kemudahan terjerap dikenal sebagai deret liotrop, dengan urutan kemampuan jerapan kation-kation monovalen oleh lempung adalah $Cs > Rb > K > Na > Li$. Jadi, Cs paling mudah terjerap dalam lempung karena memiliki ukuran terhidrasi (kemampuan mengikat air) paling kecil.

Kation-kation yang berbeda mempunyai kemampuan yang berbeda dalam menukar kation yang dijerap. Jumlah kation yang dijerap sering tidak setara dengan kation yang ditukarkan. Ion-ion divalen biasanya diikat lebih kuat daripada ion-ion monovalen, sehingga akan lebih sulit untuk dipertukarkan. Pertukaran kation yang menggunakan ion NH_4^+ sering menghasilkan nilai

pertukaran yang lebih tinggi daripada yang diharapkan dari jumlah ion NH_4^+ yang terjerap. Ammonium sebagai suatu ion monovalen akan lebih lemah tertarik daripada ion Ba^{2+} , namun NH_4^+ mempunyai daya tembus yang tinggi. Ion hidrogen dijerap lebih kuat daripada ion monovalen lainnya atau ion-ion divalen.

Kapasitas tukar kation (KTK) lempung didefinisikan sebagai kapasitas lempung untuk menyerap dan mempertukarkan kation. KTK biasanya dinyatakan dalam miliekuivalen per 100 gram. KTK dapat dihitung dengan rumus:

$$\text{KTK} = \frac{\text{Jumlah (dalam meq) kation dapat dipertukarkan}}{100 \text{ gram lempung}}$$

(Tan, 1991)

